Über einige Phenazinbildungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Walther Reess

aus Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1896.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von August Vollrath.

1897.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung wie unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle

Herrn Professor Dr. Otto Fischer

als meinem hochverehrten Lehrer für die äusserst liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets in vollstem Maasse erwiesene Wohlwollen meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

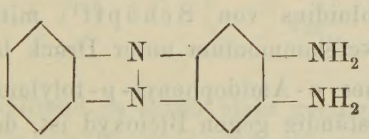
Einleitung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0086

Im Jahre 1889 beobachteten O. Fischer und E. Hepp[1]) gelegentlich ihrer Versuche über die Chinonanilide und Induline bereits die sehr leichte Überführung von substituierten Orthodiaminen in Phenazinderivate, was die Genannten zur näheren Untersuchung dieser Gruppe veranlasste. Peter Griess[2]) hatte schon früher die Entdeckung gemacht, dass aus salzsaurem Orthophenylendiamin bei der Behandlung mit Eisenchlorid prächtige, rubinrote Nadeln sich bilden.

O. Fischer und E. Hepp[3]) bestätigten nun die von P. Griess für jenen Körper aufgestellte Formel $C_{12}H_{10}N_4$ und erklärten das Produkt für ein Diamidophenazin. Die entstehende Base war demnach von Sauerstoff frei und konnte daher nur folgende Constitution besitzen:



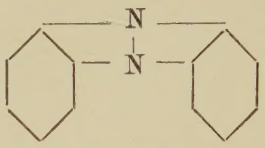
Diamidophenazin.

Dieses Diamidophenazin wurde durch Behandlung mit Zinkstaub in Monoamidophenazin[4]) übergeführt und aus diesem mittelst salpetriger Säure Phenazin gewonnen,

---

1) Berichte, **22**, 355.
2) Berichte, **5**, 202.
3) Beriche, **26**, 378 und **22**, 356.
4) Berichte, **22**, 355.

so dass schliesslich ein Azin dieser Zusammensetzung vorlag:



Phenazin.

1893 erhielt dann O. Fischer und O. Heiler durch Oxydation von o-Amidodiphenylamin mit der zehnfachen Menge Bleioxyd das gleiche Phenazin, welches bereits aus salzsaurem Phenylendiamin mit Eisenchlorid und nachheriger successiver Abspaltung von den beiden Amidogruppen erhalten worden war.

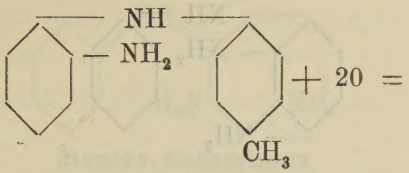
Diese Resultate führten zu dem Gedanken, auch andere Phenazinderivate mittelst derartigen Synthesen gewinnen zu können. Die Wirklichkeit bestätigt dies in sehr schöner Weise.

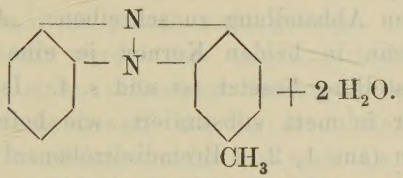
So ist es bereits A. Lewy im hiesigen Laboratorium gelungen, das schon aus Brenzkatechin und 1.3.4 o-Toluylendiamin dargestellte Toluphenazin vom Schmelzpunkt 117° aus o-Amidophenyltolylamin zu erhalten. Letztere Base bekam Lewy durch Reduktion des o-Nitrophenyltoluidins von Schöpff[1]) mittelst alkoholischem Schwefelammonium unter Druck bei 120°).

Da dieses o-Amidophenyl-p-tolylamin[2]) verhältnismässig beständig gegen Bleioxyd ist, darf es bei der Überführung in ein Azin nicht nur mit diesem Oxydationsmittel aus einer Retorte destilliert werden, da sonst das Amin zum grössten Teil unverändert übergeht, sondern es muss über einer ca. 10 cm langen Schicht von Bleioxyd destilliert werden. Dort verläuft der Prozess nach folgendem Schema:

---

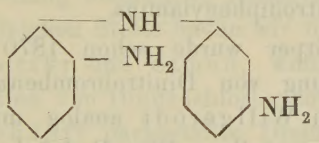
1) Berichte, **23**, 1842.
2) Berichte, **29**, 1873.





Toluphenazin.[1])

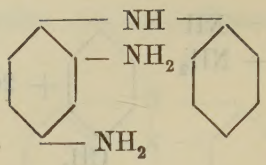
Als A. Lewy bereits mit diesen Untersuchungen begonnen hatte, erschien[2]) von R. Nietzki und Bauer eine Veröffentlichung, wonach diese das bereits von E. Hepp und O. Fischer früher dargestellte p-Amidophenazin aus Di-amidodiphenylamin durch Oxydation erhalten hatten. Sie hatten mit einem Di-amidodiphenylamin von folgender Constitution



gearbeitet; während es ihnen nicht gelungen ist, dieses Amidophenazin aus Di-amidodiphenylamin zu erhalten, das beide Amidogruppen im gleichen Benzolkern enthielt,[2]) dessen Constitution also durch diese Formel ausgedrückt wird:

---

1) Berichte, **29**, 1873.
2) Berichte, **28**, 2976.
3) Berichte, **29**, 1874.



Dadurch wurde Nietzki veranlasst, am Schlusse der genannten Abhandlung zu schreiben: „Azinbildung tritt ein, wenn in beiden Kernen je eine Para- und eine Ortho-stellung besetzt ist und s. f. Ist der Kern frei oder nur in meta substituiert, wie beim Diamidodiphenylamin (aus 1, 2, 4 Bromdinitrobenzol und Anilin erhalten, also von der Constitution 1, 2, 4, s. oben) so findet weder Indamin- noch Azinbildung statt.“

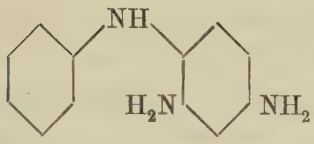
Dass dies nicht zutrifft, ist durch O. Fischer und O. Heiler durch ihr Oxydationsverfahren bewiesen worden. Die Genannten haben aus 1, 2, 4 Diamidodiphenylamin in glatter Weise Amidophenazin erhalten.

Zugleich mit der Veröffentlichung von Nietzki und Bauer erschien ausserdem eine Arbeit von Nietzki und Almenräder[1]) über die Reduktion des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins.

Dieser Körper wurde schon 1870 von Clemm durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Anilin und später von Willgerodt analog mittelst Dinitrochlorbenzol dargestellt. Die Reduktion wurde dort schon vorher von O. Ernst ausgeführt, doch setzten sich der Isolierung des Reduktionsproduktes aus dem Zinndoppelsalz erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Nietzki und Almenräder[2]) bedienten sich der Eisenreduktionsmethode, wodurch sie das Diamidodiphenylamin in kleinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 130° erhielten. Sie versuchten nun hieraus

---

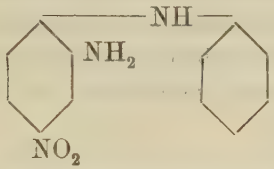
1) Berichte, **28**, 2969.
2) Berichte, **28**, 2969.



Diamido-diphenylamin

durch Oxydation das bekannte Monoamidophenazin zu erhalten, was ihnen jedoch nicht gelang.

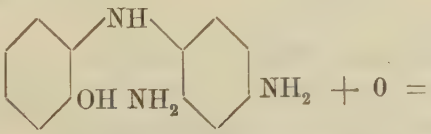
Ausserdem wurde das unsymmetrische Dinitrodipenylamin einer teilweisen Reduktion unterworfen. Dabei resultierte sowohl bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium wie nach Anschütz mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure ein Amidonitrodiphenylamin von folgender Constitution:



Amido-nitrodiphenylamin.

In beiden Fällen wurde also die zum Imid-Stickstoff in Orthostellung befindliche Nitrogruppe reduziert.

[1]) An der gleichen Stelle finden wir die interessante Arbeit von Nietzki und Simon, wonach diese das durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit o-Amidophenol nach Schöpff dargestellte Dinitrooxydiphenylamin zu o-Oxydiamidodiphenylamin reduzierten und von diesem Körper dann durch Oxydation mit Weldonbraunstein[2]) zum Amidophenazin gelangt waren. Die Oxydation war also in folgendem Sinne verlaufen:



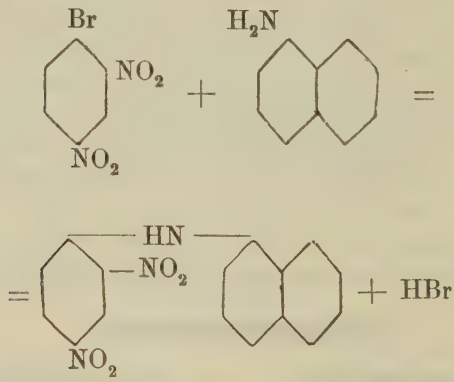
Oxydiamidodiphenylamin

1) Berichte, **28**, 2973.
2) Berichte, **28**, 2975.

Amidophenazin.

Als es nach dem Verfahren O. Fischer und O. Heiler entgegen dem von Nietzki über Azinbildung aufgestellten Satz doch gelungen war das 1, 2, 4 Diamidodiphenylamin zum Amidophenazin zu oxydieren, wurde mir von Herrn Professor O. Fischer die Aufgabe zu Teil aus 1, 2, 4 Brombenzol und α-Naphtylamin das Dinitro-2-4-phenyl-α-Naphtylamin darzustellen, womöglich dasselbe erst partiell, dann ganz zu reduzieren und aus dem gebildeten Di-amido-phenyl-α-naphtylamin durch Oxydation das Amidonaphtophenazin zu erhalten.

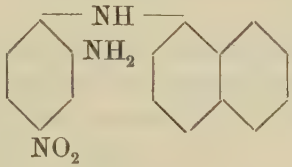
Ich liess demnach unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen 1, 2, 4, Bromdinitrobenzol auf α-Naphtylamin (1 Mol. : 2 Mol.) einwirken und erhielt so thatsächlich einen roten, schön krystallisierenden Körper:



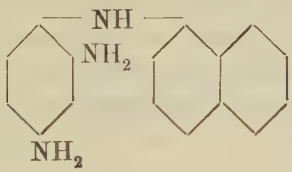
2-4-Dinitro-phenyl-α-naphtylamin.

Der abgespaltene Bromwasserstoff wird durch ein zweites Molekül α-Naphtylamin gebunden.

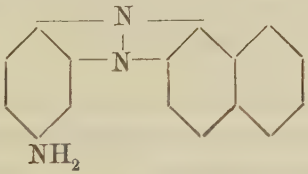
Aus diesem Dinitrophenyl-α-naphtylamin wollte ich durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammon oder Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure nach Anschütz zum **Nitro-amido-phenyl-α-naphtylamin** gelangen, einem Körper dieser Constitution:



Durch Reduktion mit Zinn oder Zink und Salzsäure hoffte ich ferner das **Diamido-phenyl-α-naphtylamin**



und hieraus eventuell bei der Oxydation mit Bleioxyd das Amidonaphtophenazin



zu erlangen.

Leider stiess ich aber bei allen Reduktionsversuchen auf grosse Schwierigkeiten, die ihren Grund hauptsächlich in dem ungemein geringen Löslichkeitsvermögen dieses Körpers haben, so dass mir vorläufig ein Arbeiten mit dem aus 1, 2, 4 Bromdinitrobenzol und α-Naphtylamin dargestellten Produkt unmöglich gemacht wurde.

Es lag nun sehr nahe, an Stelle des α-Naphtylamins zur Condensation β-Naphtylamin zu verwenden. Mit dem hierbei entstehenden Di-nitro-Körper wäre vielleicht die Isolierung des Reduktionsproduktes mit weniger Schwierigkeiten verbunden.

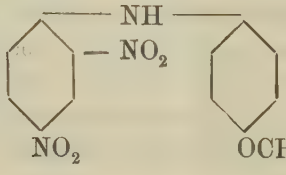
In analoger Weise wie α-Naphtylamin liess ich daher β-Naphtylamin auf 1, 2, 4 Bromdinitrobenzol einwirken.

Auch hieraus entsteht der gesuchte Dinitrokörper von derselben Constitution, nur mit der Ausnahme, dass der Benzolkern in β-Stellung an den Naphtalinrest gebunden ist.

Die gleichen Reduktionsmethoden wurden bei dem Di-nitro-phenyl-β-naphtylamin wie oben angewandt, wobei ich jedoch auf die nämlichen Hindernisse wie dort stiess. Mit Zinn und Salzsäure lieferten beide Körper ein schwach gelblich gefärbtes Zinndoppelsalz, aus dem die entstandene Base bis jetzt nicht gut zu isolieren war.

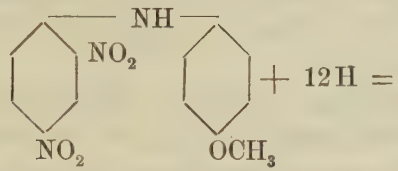
Nachdem ich auf diesem Wege wiederum keine positiven Resultate zu verzeichnen gehabt hatte und auch die mit Amylalkohol als Lösungsmittel angestellten Versuche erfolglos waren, gab ich das weitere Arbeiten mit diesen Produkten auf.

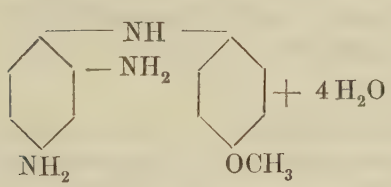
Ich liess nun auf das 1, 2, 4 Bromdinitrobenzol p-Anisidin unter gleichen Bedingungen einwirken, wobei das schön krystallisierende 2, 4 Dinitro-p-methoxy-diphenylamin sich bildet. Der Körper besitzt seiner Entstehung nach, folgende Constitution:



Die Reaktion verläuft der Bildung von den Dinitrophenylnaphtylaminen ganz analog.

Das 2, 4 Diamido-p-methoxydiphenylamin wurde mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol nach diesem Schema reduziert:

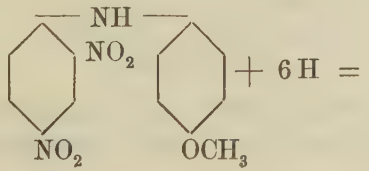


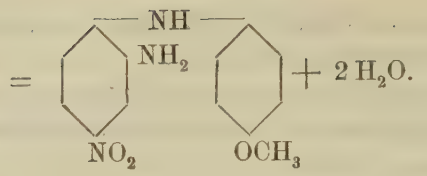


Diese Base krystallisiert in farblosen kleinen Täfelchen, die sich leicht zu concentrischen Aggregaten zusammenfügen.

Auch einer partiellen Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium wurde der Dinitrokörper unterworfen, wobei die in seiner zum Imidstickstoff in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe reduziert wird. Dies wird bewiesen durch eine im experimentellen Teil näher zu besprechende Anhydrobase, die sich durch Einwirkung von Eisessig auf das Amidonitro-p-methoxydiphenylamin bildet.

Der Reduktionsprozess wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

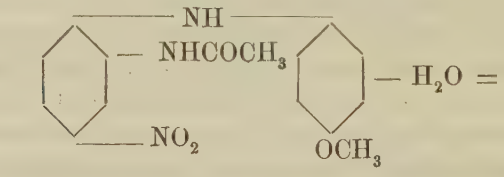


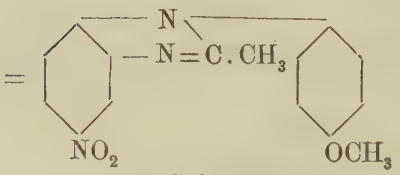


Das Amido-nitro-p-methoxydiphenylamin bildet schöne, metallischglänzende braune in Alkohol leicht lösliche Nädelchen.

Dasselbe bildet mit einem Molekül Salzsäure ein orangegefärbtes salzsaures Salz, mit Essigsäureanhydrid eine rote Monoacetylverbindung, während es mit Eisessig, dem wenige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt sind, eine in gelbgrünen Blättchen krystallisierende Anhydrobase bildet.

Diese Anhydrobase ist aufzufassen als eine Monoacetylverbindung, aus der sich bei der Entstehung sofort ein Molekül Wasser abgespalten hat. Der Wasserstoff der die beiden Benzolkerne verbindenden Imidgruppe wird mit dem noch vorhandenen Wasserstoff der Acetylamidogruppe und dem Sauerstoff der eintretenden Acetylgruppe als H_2O abgespalten.





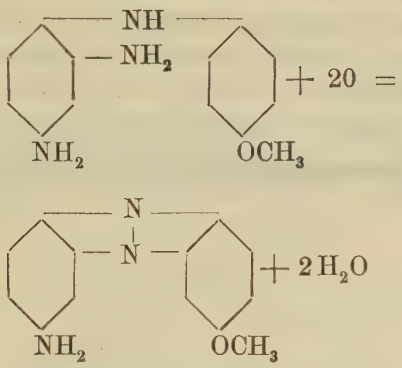
Anhydrobase.

Nach diesen Untersuchungen destillierte ich in entsprechender Weise das Diamido-p-methoxydiphenylamin

mit Bleioxyd wobei ein Azin in prächtigen, feuerroten Dämpfen[1]) sublimierte.

Der übergegangene Körper löst sich in Äther mit grüner Fluoreszenz und die Analyse liess keinen Zweifel, dass hier das symmetrische Amidomethoxyphenazin vorliegt. Demnach ist dieser Körper wohl nichts anderes, als der Methyläther des von R. Nietzki und Simon[2]) dargestellten Amidooxyphenazins.

Die Oxydation geht in der hier angedeuteten Weise von statten:



symm. Amido-methoxyphenazin.

Das Amidomethoxyphenazin bildet mit Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz, mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz und mit Essigsäureanhydrit eine Monoacetylverbindung.

Mit der Darstellung dieses Azins war der eigentliche Zweck meiner Arbeit erreicht. Ich studierte nun im Weiteren noch das Verhalten der Diamidoverbindung bei der Oxydation zum Phenazin auf nassem Wege, wobei ich zu dem interessanten Resultate kam, dass die Oxydation in diesem Sinne schon teilweise beim Er-

1) Berichte, **29**, 1875.
2) Berichte, **28**, 2975.

hitzen der Base mit Bleioxyd in wenig Benzol oder Toluol erfolgt, gleichviel ob im Rohr unter Druck oder im Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt wird.

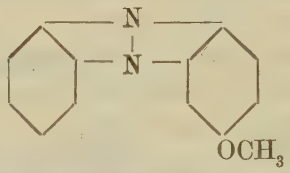
Die Ausbeuten sind allerdings sehr spärlich, die im Rohr um wenig besser als Letztere.

Zum Schlusse versuchte ich noch die Amidogruppe aus dem Phenazin durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol gegen Wasserstoff umtauschen zu können.

Beim Behandeln des resultierenden Gemenges mit überhitztem Wasserdampf geht das p-Methoxyphenazin mit citronengelber Farbe über.

Aus der übergehenden Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen das p-Methoxyphenazin in kleinen, citronengelben Nädelchn ab, die nach dem Trocknen ebenso wie der vorige Körper beim Erhitzen unzersetzt destillieren.

Das **p-Methoxyphenazin** besitzt folgende Konstiution:



Wie ich bei der Darstellung der einzelnen erwähnten Verbindungen zu Werke ging, ist in dem experimentellen Teil ausführlich behandelt.

Experimenteller Teil.

I. Versuche mit Dinitrophenyl α- und β-Naphtylamin.

A. Darstellung von Dinitro-2-4-phenyl-α-Naphtylamin.

Zur Darstellung von Dinitro-2-4-phenyl-α-Naphtylamin wog ich in einem Kolben 1 Molekül 1, 2, 4-Bromdinitro-benzol und 2 Moleküle α-Naphtylamin ab, gab genügend Alkohol zu und erhitzte auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 1 bis $1^1/_2$ Stunden.

Schon beim Zufügen des Alkohols färbt sich das Gemisch rötlich und nach kurzem Kochen erscheint die ganze nunmehrige Lösung tief-roth; doch sehr bald fängt der neue Körper, der sich in Alkohol äusserst schwer löst, an auszukrystallisieren. Nach längerem Sieden scheidet sich der grösste Teil des neuen Produktes schon in der Hitze aus, der um ihn von dem bromwasserstoffsauren α-Naphtylamin, das sich bei der Reaktion bildet und in Lösung bleibt, zu trennen, sofort heiss abgesaugt wird. Zur vollständigen Entfernung des bromwasserstoffsauren α-Naphtylamins wird die rote Krystallmasse mit heissem Alkohol gewaschen und endlich aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich das Di-nitro-phenyl-α-naphtylamin in prächtigen, grossen scharlachroten Krystallen ab. Das Dinitro-phenyl-α-naphtylamin ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich jedoch in Benzol oder Eisessig.

Der Schmelzpunkt wurde bei 190° liegend gefunden.

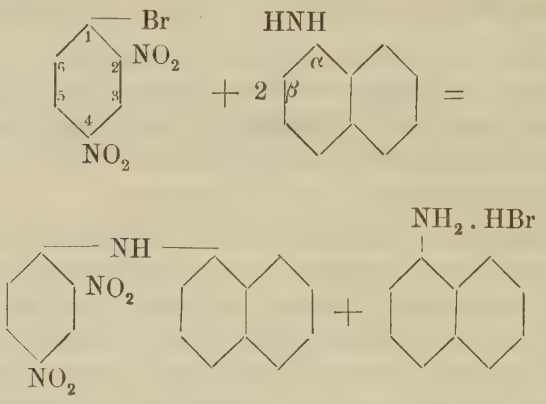
Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz ergab:

0,1546 Substanz lieferte 0,0518 H_2O und 0,3526 CO_2

0,1390 Substanz bei 15° und 738 mm 16,6 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
C = 62,13 %	62,23 %
H = 3,56 %	3,72 %
N = 13,57 %	13,59 %.

Die Condensation wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Reduktion des Dinitro-phenyl-α-Naphtylamins.

Das Dinitro-2-4-phenyl-α-Naphtylamin wurde dann einer vollständigen Reduktion unterworfen; merkwürdiger Weise war es mir trotz der verschiedenen, angewandten Methoden bis jetzt nicht möglich, ein Reduktionsprodukt krystallisiert zu erhalten. Mit Zinn und Salzsäure lässt sich der rote Nitrokörper zu einer Substanz reduzieren, die ein gelblich-weisses Zinndoppelsalz liefert; doch ist die Base in freiem Zustand nicht erhalten worden. Dieses Zinndoppelsalz, welches nach einiger Zeit sich aus der salzsauren Lösung ab-

zuscheiden beginnt, wurde mit concentrierter Natronlauge zerlegt und die Lösung mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt. Leider hinterblieb nach dem Trocknen über zerstossenem Kali und Verdampfen des Lösungsmittels stets nur eine schwarze, harzige Masse, die nicht weiter zu verarbeiten war.

Reduziert man das Di-nitro-produkt in Eisessig und setzt zur Vermeidung der Bildung einer Acetylverbindung wenig Salzsäure zu, so wird diese Lösung durch Zusatz von Zinkstaub allerdings bald ganz hell, ja fast farblos; dieselbe wird jedoch beim Übersättigen mit Natronlauge im Scheidetrichter schon wieder tiefrot bis schwarz und beim Ausschütteln mit Benzol oder Äther hinterbleibt nach dem Trocknen über Kali ebenso ein schwarzes Harz wie früher. Auch der Versuch, mittelst Zinkstaub und Salzsäure zum Ziele zu kommen und hiebei eine krystallisierende Substanz zu erhalten, misslang.

Ich wechselte auch in verschiedenster Weise die Mengenverhältnisse, doch waren alle meine Bemühungen nicht von Erfolg begleitet.

Nun hoffte ich wenigstens bei einer partiellen Reduktion des Dinitrokörpers bessere Resultate zu erzielen. Ich nahm Versuche vor mit alkoholischem Schwefelammonium und nach Anschütz mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von wenig Alkohol.

Leider konnte ich auch hier keinen einheitlich krystallisierenden Körper isolieren, sodass ich nunmehr gezwungen war die Versuche des mit α-Naphtylamin erhaltenen oben erwähnten Dinitro-2-4-phenyl-α-Naphtylamin aufzugeben. Erwähnt sei nur noch, dass ich die Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr auf erst 90° bis zu 5 Stunden, dann auf 120° bis 4 Stunden erhitzte, wobei im ersten Falle verschiedene Produkte und in letzterem Falle nur eine

schwarze Lösung entstanden; aus letzterer konnte jedoch wiederum kein einheitlicher Körper abgeschieden werden.

Nachdem ich die Schwefelammoniumlösung mit viel Wasser versetzt und kräftig geschüttelt hatte, schieden sich zwar braune Flocken aus, die auf einen Thonteller gebracht wurden; die Masse löste sich ausserordentlich leicht in Alkohol und schmolz schon beim Übergiessen mit Wasser von 50° C. zu einer harzigen Masse. Aus Alkohol wie Benzol schieden sich nach langem Stehen verschiedenartige Krystalle und amorphe Konglomerate in geringer Menge ab.

B. Versuche mit Dinitro-2-4-phenyl-β-Naphtylamin.

Nachdem es mir also nicht gelungen war aus Dinitro-phenyl-α-Naphtylamin Reduktionsprodukte desselben zu erhalten, lag es sehr nahe, die gleichen Ver-Versuche mit Dinitrophenyl-β-Naphtylamin auszuführen. Dieses β-Produkt entsteht der α-Verbindung ganz analog. Zu seiner Darstellung wurde von mir genau so verfahren wie bei der Gewinnung jenes Körpers. Sein Verhalten gegen die oben angegebenen Lösungsmittel ist ebendasselbe. Aus Benzol krystallisiert es in hellroten Wärzchen vom Schmelzpunkte 172 — 173°.

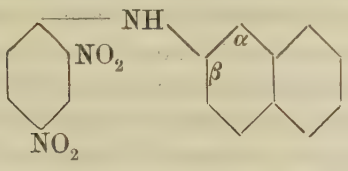
Die Analyse der bei 120° C. getrocketen Substanz ergab:

0,1772 gr Substanz lieferten bei 742 mm Druck und 14° 21,2 ccm N.

0,2146 gr Substanz ergaben 0,0757 gr Wasser und 0,4863 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_4$	gefunden:
N = 13,57 %	13,71 %
C = 62,13 %	61,81 %
H = 3,56 %	3,92 %.

Es liegt demnach folgender Körper vor:

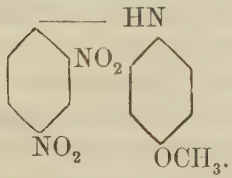


In gleicher Weise wie oben, wurde auch hier die vollständige und teilweise Reduktion versucht, doch traf ich wieder auf dieselben Schwierigkeiten wie dort. Ich leitete auch in ein Gemenge von Ammoniak und Alkohol Schwefelwasserstoff unter fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zu 6 Stunden ein, wobei zwar die Flüssigkeit sich dunkelrot färbte, aber der Dinitrokörper keine merkliche Veränderung zeigte.

Nachdem leider alle diese Versuche nicht von Erfolg begleitet waren, sah ich von weiterem Arbeiten mit diesen Körpern ab und stellte nach dem gleichen Schema, nach dem ich zum Dinitrophenyl-α- (resp. β)-Naphtylamin gekommen war, aus 1, 2, 4-Bromnitrobenzol und dem schön krystallisierenden p-Anisidin das 2, 4-Dinitrophenylparaanisidin oder das Dinitro-p-methoxydiphenylamin dar.[1])

II. Versuche mit Dinitro-p-methoxydiphenylamin.

A. Dinitrophenyl-p-anisidin- oder Dinitro-p-methoxydiphenylamin.



1) B. **29**, 1875.

Kocht man auch hier wieder 1 Molekül Bromdinitrobenzol mit 2 Molekülen p-Anisidin bei Gegenwart von Alkohol ungefähr 1 Stunde, so krystallisiert aus der sich rasch dunkelrot färbenden Lösung ebenfalls bereits während des Kochens ein neuer Dinitrokörper in prachtvollen, scharlachroten Krystallen aus. In Alkokohol und in Äther ist dieser Körper auch sehr schwer löslich, leichter aber in Benzol. In Eisessig ist er in gleicher Weise löslich. Ich krystallisierte denselben aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um, wobei grosse spiessige Krystalle vom Schmelzpunkt 141° gewonnen wurden.

Die Analysen-Resultate waren folgende:

0,2732 gr Substanz lieferte 0,5434 gr CO_2 und 0,1004 gr H_2O.

0,2362 gr Substanz lieferte 31 ccm N bei 20° C. und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_5$:	Gefunden:
C = 54,32 %	54,24 %
H = 3,80 %	4,08 %
N = 14,53 %	14,52 %.

B. Reduktion des Dinitro-p-methoxydiphenylamins.

I. Partielle Reduktion.

Der Nitrokörper wurde nun einer partiellen Reduktion mit alkoholischem Schwefelammon unterworfen. Dieselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass 15 gr Dinitro-p-methoxydiphenylamin in einem mittelgrossen Kolben in 250 gr Alkohol und 200 gr Ammoniakflüssigkeit suspendiert wurden und in diese Mischung dann unter fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade 5 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wird zweckmässig so lange fortgesetzt, bis sich deutlich Schwefel abzuscheiden beginnt und sich vom roten Dinitrokörper nichts mehr

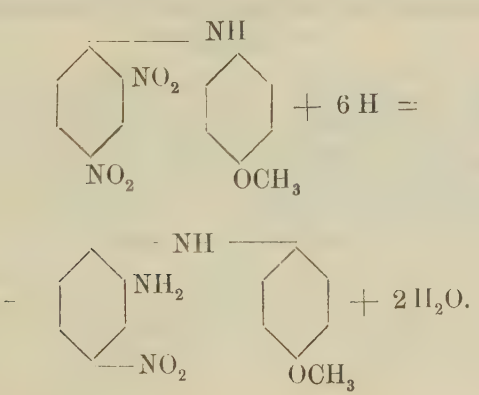
mit blossem Auge wahrnehmen lässt. Nach kurzer Zeit schon fängt das Ausgangsmaterial an sich teilweise mit tiefdunkelroter Farbe zu lösen und nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich ein neuer Körper als schwarz-blaue, glänzende Krystallmasse am Boden des Kolbens ab. Diese Krystallmasse hält aber immer noch ziemliche Quantitäten des ursprünglichen Materials eingeschlossen.

Um das noch anhaftende Schwefelammonium grösstenteils zu entfernen, wäscht man den Rückstand mit warmen Wasser nach und kocht dann kurze Zeit die Masse mit 25 % Alkohol aus. Darauf wird wieder heiss filtriert und nun die Lösung sich selbst überlassen.

Bald scheiden sich kleine, metallglänzende Kryställchen vom nunmehrigen Amido-nitrokörper ab, die nochmals auf gleiche Weise umkrystallisiert werden.

Das Dinitro-p-methoxydiphenylamin ist in der in o-Stellung befindlichen Nitrogruppe reduziert worden, wie uns die Bildung einer später zu beschreibenden Anhydrobase beweist.

Es liegt also ein **o-Amido-p-nitro-p-methoxydiphenylamin** vor. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Dieser neue Körper löst sich gar nicht in Ligroïn, leicht aber in Benzol, verdünntem Alkohol oder Äther; auch in Eisessig löst er sich, doch giebt er beim Erhitzen mit Eisessig die schon erwähnte Anhydrobase.

Aus Äther krystallisiert er in schönen braunen, sich mitunter auch verästelnden Nädelchen. Am schönsten gelang es mir das neue Produkt aus 30 % Alkohol umzukrystallisieren, wobei ich gut ausgebildete Nadeln von brauner Farbe und prächtigen, metallischem Glanze erhielt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 144 — 145° liegend gefunden.

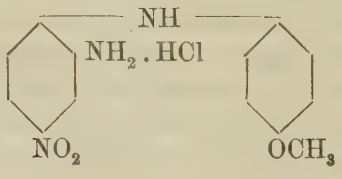
Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz ergab für:
0,2320 gr Substanz lieferte 0,5090 gr CO_2 u. 0,1124 gr H_2O; für Stickstoff wurde aus 0,2062 gr Substanz bei 23° C. und 743 mm Druck 30,2 ccm gefunden.

Berechnet für: $C_{13}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 60,23 %	59,83 %
H = 5,02 %	5,38 %
N = 16,20 %	16,12 %.

Aus 15 gr vom Nitrokörper erhielt ich nach einmaligem Umkrystallisieren 13 gr Ausbeute.

1. Das salzsaure Salz des Amido-nitro-p-methoxydiphenylamins.

Wie zu erwarten war, liefert das Amido-nitro-p-methoxydiphenylamin mit Salzsäure ein salzsaures Salz und zwar addiert sich, wie die Analyse beweist, ein Molekül Chlorwasserstoff an das Amin



Zur Darstellung dieses Produktes wird zweckmässig folgendermassen verfahren.

Eine geringe Menge, etwa 0,4 gr vom Amido-nitrokörper wird in nicht zuviel absolutem Alkohol gelöst und wenige Tropfen concentrierte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Nach einiger Zeit (1 — 2 Stunden) krystallisiert ein schöner, orange-gefärbter Körper in Nadeln aus der Lösung aus. Das Salz wird abgesaugt und sodann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich das salzsaure Amidonitro-p-methoxydiphenylamin in wundervollen goldglänzenden Nadeln ab, die rasch abgesaugt und im Vacuum getrocknet werden.

Eine Chlorbestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz bewies die Addition von 1 Molekül Chlorwasserstoffsäure.

0,4108 gr angewandte Substanz ergaben nach Carius 0,2029 gr AgCl = Cl = 0,0501.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,01 %	12,19 %

Beim Erhitzen auf 100° C. färbt sich die Substanz langsam braun, zersetzt sich und schmilzt schliesslich bei 144 — 145°.

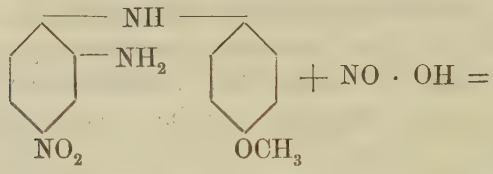
2. Verhalten des Amido-nitro-methoxydiphenylamins gegen salpetrige Säure.

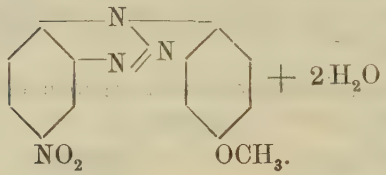
Nietzky und Almenräder[1]) hatten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das von ihnen dargestellte Nitroamido-diphenylamin ein Azimid erhalten.

In völlig analoger Weise bildet sich das entsprechende Azimid des Amido-nitro-p-methoxydiphenylamins, wenn man zu einer Lösung des Letzteren in Alkohol nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter Kühlung mit Wasser allmählich verdünnte Natriumnitritlösung hinzufliessen lässt.

1) cf. B. **28**, 2971.

Momentan scheiden sich in der Flüssigkeit voluminöse hellbraune Flocken ab, die mit Wasser und Alkohol gewaschen, abgesaugt und dann der Umkrystallisation aus Eisessig unterworfen werden. Hieraus krystallisiert der neu entstandene Körper und in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 233°. In Alkohol wie Benzol ist derselbe fast unlöslich. Die Analyse liess kaum einen Zweifel, dass hier das betreffende Azimid vorliegt.





Die Substanz wurde bei 140° C getrocknet.

0,1201 gr Substanz lieferten bei 742 und 20° C. = 22,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 20,74 %.	N = 20,64 %.

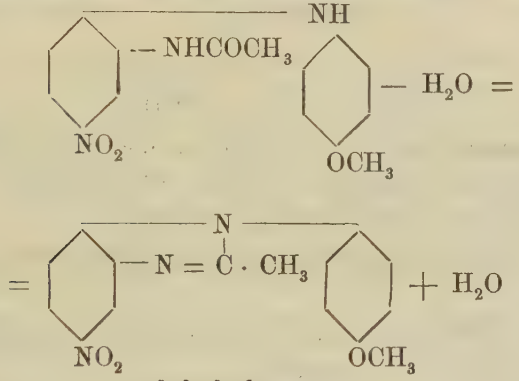
3. Darstellung einer Anhydrobase.

Kocht man dieses Amido-nitro-p-methoxydiphenylamin ca. 10 Minuten mit Eisessig, dem nur einige wenige Tropfen Essigsäureanhydrid zur Aufnahme des im Eisessig enthaltenen Wassers zugesetzt worden sind, so fällt dann nach dem Abkühlen auf Zusatz von viel Wasser ein neuer Körper in gelben Flocken aus, der nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die hiebei entstandene Anhydrobase krystallisiert in

schönen glänzenden, hellgrünen Blättchen, die nach dem Filtrieren und Trocknen den Schmelzpunkt 147° besitzen.

Beim Erhitzen mit Eisesssig bildet diese Substanz nämlich Verbindungen, sogenannte Anhydrobasen, die als Acetylverbindungen weniger 1 Molekül Wasser zu betrachten sind.

Hier tritt der Sauerstoff der eingeführten Acetylgruppe mit den beiden Wasserstoffatomen der Amido- und Imidogruppe als Wasser aus und es hinterbleibt ein Körper, wohl von der hier angegebenen Constitution:



Anhydrobase.

Die Analyse bestätigte diese Annahme:

Es ergaben: 0,3203 gr Substanz 0,7456 CO_2 und 0,1286 H_2O;

0,1445 gr Substanz bei 22° und 739 mm Druck 19,3 ccm N also:

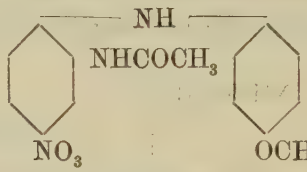
Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 63,60 %	63,49 %
H = 4,59 %	4,46 %
N = 14,58 %.	14,69 %.

4. Acetylverbindung.

Nachdem ich das Verhalten des Amido-nitro-methoxydiphenylamins gegen Eisessig untersucht hatte,

liess ich auf dasselbe Essigsäureanhydrid einwirken, um eine Acetylverbindung zu erhalten.

Erhitzt man den Amidonitrokörper ca. $^1/_4$ Stunde direkt mit Essigsäureanhydrid, so fällt auch hier auf Zusatz von viel Wasser das neue rote Produkt sofort aus. Dasselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Weingeist umkrystallisiert; dabei erhält man die Acetylverbindung des Amido-nitro-p-methoxydiphenylamins:



in gut ausgebildeten roten Nadeln, die im Toluolbad getrocknet den Schmelzpunkt 194 — 195° besitzen.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung.

Die Analyse ergab, dass eine Monoacetylverbindung vorliegt.

Aus 0,1037 gr Substanz wurden bei 744 mm Druck und 20° 12,9 ccm N erhalten:

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_4$:	Gefunden:
N = 13,95 %	13,92 %.

III. Vollständige Reduktion des Di-nitro-p-methoxydiphenylamins.

Der rote Dinitrokörper wurde zur vollständigen Reduktion fein zerrieben und alsdann mit Zinn und Salzsäure nach Zusatz von wenig Alkohol gekocht, bis derselbe vollständig in Lösung gegangen war und die Flüssigkeit fast farblos erschien.

Ich nahm zu diesem Prozess jedesmal 5 gr Dinitro-p-methoxydiphenylamin, suspendierte es in wenig Alkohol, gab nun hinreichend konzentrierte Salzsäure und nach und nach unter fortwährendem Erwärmen Zinngrannalien hinzu; der Körper geht nach einiger Zeit ganz in Lösung und die Flüssigkeit wird fast farblos.

Zur Reduktion sind bei der angegebenen Masse ungefähr 15 Minuten nötig. Löst sich nicht alles auf, so muss noch Alkohol zugesetzt werden. Die klare Lösung wird dann durch Kochen möglichst vom Alkohol wieder befreit.

Um daraus das neue Produkt zu gewinnen, verfuhr ich auf zweierlei Art: Meine ersten Versuche gingen darauf hinaus, die entstandene Base direkt aus der salzsauren Lösung durch Übersättigen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Benzol oder Äther darzustellen.

Dabei arbeitete ich so, dass ich die Flüssigkeit erst durch ein Filterplättchen in einen grossen Scheidetrichter brachte, um sie von etwa noch vorhandenem metallischen Zinn zu befreien. Sodann gab ich nach mässigem Verdünnen mit Wasser unter Umschütteln concentrierte Natronlauge zu, bis alles sich ausscheidende Zinnhydroxydul wieder gelöst war. Sehr häufig scheidet sich schon hierbei eine grauschwarze Masse ab, deren Bildung vom zersetzten Zinnhydroxydul herrührt, die in diesem Falle unberücksichtigt bleiben muss. Ist diese Erscheinung jedoch nicht eingetreten, so bemerkt man im Scheidetrichter das Reduktionsprodukt in Gestalt von gelblich-weissen Flocken, die mit heissem Benzol oder Äther ausgeschüttelt werden. Dieser Körper ist in Benzol oder Äther, oder in einem Gemisch von Beiden nur schwer löslich, während er schon in Wasser in beträchtlicher Menge geht. Darauf mag es beruhen, dass die Ausbeuten, die ich erzielte, immer nur ziemlich geringe gewesen sind.

Da die Benzol- oder Ätherlösung niemals sich rein absetzte, wurde dieselbe möglichst rasch durch ein grosses Faltenfilter in einen geräumigen Kolben filtriert, in den ich vorher kleine Stückchen Ätzkali gebracht hatte. Zweckmässig geschieht das Filtrieren wie das Trocknen über Kali sehr rasch, da die neue Verbindung sich sonst schon wieder abscheidet und sich ausserdem die Lösung nach und nach braun färbt.

Zur Isolierung des vorliegenden Diamidokörpers wurde das Lösungsmittel abdestilliert, bis Spuren von weissen Krystallen sichtbar wurden.

Bei der angewandten Menge von 5 gr Ausgangsmaterial musste ich die hier angeführte Methode des Ausschüttelns und folgenden Filtrierens immer 6 — 8 Mal wiederholen um 2,5 — 3 gr von der Base zu erhalten. Am besten gelingt die Reduktion und die Gewinnung der Base, wenn nur mit kleinen (5 gr) Portionen gearbeitet wurde, da die Ausbeuten in diesem Falle reichlicher ausfallen, als wenn mit grösseren Mengen gearbeitet wird. Zum Ausschütteln eignet sich Äther am meisten. — Ausbeute bis 60 %.

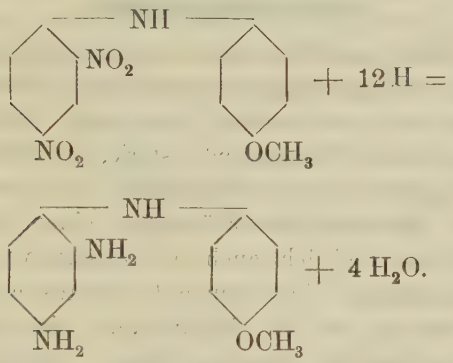
Lässt man die salzsaure Lösung nach dem Reduktionsvorgang 1 bis 2 Tage stehen, so krystalliert eine Zinndoppelverbindung in farblosen, krystallinischen Aggregaten aus. Dieselben wurden abgesaugt und in wenig Wasser suspendiert, wobei sich ein Teil auflöste.

Im Übrigen wurde hier genau in der eben geschilderten Weise verfahren. Die Ausbeute zeigte sich jedoch als eine noch geringere. Die Base, die so erhalten wurde, krystallisierte ich aus Äther oder Benzol um, woraus sie in farblosen Tafeln, die sich leicht zu concentrischen Aggregaten zusammenfügen und den Schmelzpunkt 118 — 120° besitzen.

An der Luft färbt sich die Base in feuchtem Zustande etwas violett. Wie schon erwähnt, ist sie

ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Äther; ganz unlöslich ist sie in Ligroïn.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen **des Di-amido-p-methoxydiphenylamins,** das der Synthese nach folgende Constitution besitzt:



0,2070 gr Substanz lieferten bei 735 mm Druck und 20° C. — 40,7 ccm N.

0,27015 gr Substanz gaben 0,6743 CO_2 u. 0,1542 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
C = 68,12 %	68,07 %
H = 6,11 %	6,34 %
N = 18,34 %	18,23 %.

Die salzsaure wie die alkoholische Lösung der Base gibt mit Eisenchlorid eine schöne rote Färbung. Löst man etwas Substanz in concentrierter Schwefelsäure, so tritt tief-weinrote Färbung ein, die auf Zusatz von Wasser nicht verschwindet. Trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, ein salzsaures Salz dieser Base in krystallisierter Form zu erhalten. Setzt man zu der alkoholischen Lösung derselben wenige Tropfen concentrierte Salzsäure, so scheidet sich bald aus der nun roten Flüssigkeit ein schwach rosa gefärbter Niederschlag am Boden des Gefässes ab, eine amorphe Masse, die sich weder in Alkohol oder Äther noch in Benzol

merklich löst. Am hellen Lichte färbt sich das Salz, wenn es trocken ist, sehr bald etwas bläulich. In Wasser löst es sich unter Zersetzung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Di-amido-p-methoxydiphenylamin.

Gibt man zum Di-amido-p-methoxydiphenylamin eine grosse Menge Essigsäureanhydrid, so löst sich die Base sehr rasch mit brauner Farbe auf. Erhitzt man nun bis zu einer Viertelstunde stark, so tritt mit der Lösung eine für das Auge bemerkbare Veränderung noch nicht ein. Nachdem diese Flüssigkeit einen Tag stehen geblieben war und ich auch auf Zusatz von Wasser eine Ausscheidung eines neuen Produktes nicht wahrnehmen konnte, war die Möglichkeit, eine Acetylverbindung zu erhalten, ausgeschlossen. Nun setzte ich Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zu und sofort schieden sich weisse Flocken ab, die ich sich ruhig absetzen liess.

Nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit ganz klar und dann filtriert. Den Niederschlag krystallisierte ich aus ganz verdünntem Alkohol um. Dabei verfuhr ich so, dass ich ihn in Wasser suspendierte und dann nach und nach unter fortgesetztem Sieden Alkohol tropfenweise zugab, bis in der Hitze vollständige Lösung eintrat. Die neue Verbindung krystallisiert beim Erkalten in schönen weisslichen Nädelchen, welche eventuell nochmals so behandelt werden, wie angegeben wurde.

Schmelzpunkt 234 — 235°.

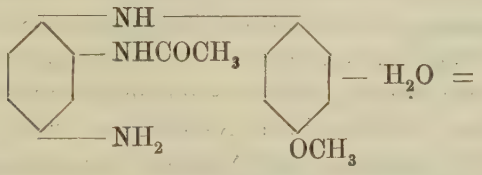
Die Analyse ergab, dass hier, wie aus dem Gang der Darstellung ersichtlich ist, keine Acetylverbindung, sondern wieder eine Anhydrobase vorliegt:

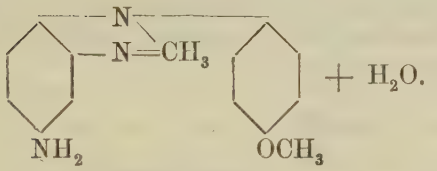
0,2940 gr Substanz lieferte bei 12° und 732 mm Druck 42 ccm elementaren Stickstoff.

0,2986 gr Substanz gab 0,1597 Wasser und 0,7755 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
N = 16,60 %	16,33 %
C = 71,14 %	70,83 %
H = 5,92 %	5,94 %.

Es sind also auch hier die beiden Imidowasserstoffatome mit dem Sauerstoff der eintretenden Acetylgruppe als Wasser ausgetreten und so ist ein Körper von der angegebenen Constitution entstanden:





Anhydrobase.

III. Darstellung des symm. p-Amidomethoxyphenazins.

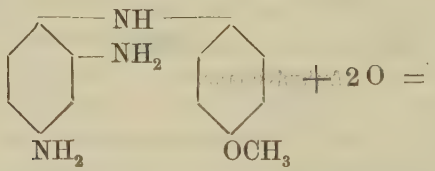
A. Auf trockenem Wege.

Um das Di-amidomethoxydiphenylamin in das symm. Amidomethoxyphenazin überzuführen, verfuhr ich im Prinzip nach dem bereits von O. Heiler[1]) zur Gewinnung des Phenazins aus o-Amidodiphenylamin angewandten Verfahren. In einer Reibschale wurde die Base mit der zehnfachen

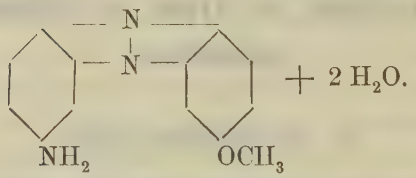
1) cf. Heiler, Inaugural-Dissertation. Erlangen 1894 (S. 24).

Menge Bleioxyd innig gemengt und das Gemisch aus Reagensröhren über freier Flamme erhitzt. Die einzelnen Röhrchen enthielten jedesmal Portionen von ungefähr $^1/_2$ gr der Base.

Die Reagiercylinder wurden durch einen Kork mit seitlichem Einschnitt gesteckt und mit ihrer Öffnung in einen als Vorlage dienenden Kolben gebracht. Anfangs wurde gelinde, dann stärker erwärmt. Es treten hierbei bald schöne rote Dämpfe auf, die sich in der Vorlage und teilweise noch im oberen Teil der Röhren zu rotgelben Nädelchen verdichten. Dieser Körper lässt sich aus heissem Wasser, sowie aus zehnprozentigem Alkohol in schönen, rötlichgelbeln Nadeln vom Schmelzpunkt 216—217° gewinnen. Die Ausbeute betrug bis zu 30 %. Die Oxydation des 2, 4-Diamido-p-methoxydiphenylamins mit Bleioxyd dürfte demgemäss im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



2, 4-Diamido-p-methoxdiphenylamin



symm. Amido-methoxyphenazin.

Das Phenazin ist ausserdem in Äther und Benzol, in ersterem mit grüner Fluorescenz löslich. In Ligroïn ist der Körper fast unlöslich.

Beim Behandeln der Substanz mit concentrierter Schwefelsäure tritt schöne rote Färbung ein. In con-

centrierter Salzsäure löst sich das Azin mit schmutzig-violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in rot umschlägt.

Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz lieferte:

aus 0,1484 gr Substanz bei 21° und 741 mm Druck 25,2 ccm Stickstoff,

aus 0,1062 gr Substanz 0,2698 CO_2 u. 0,0479 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C = 69,33 %	69,20 %
H = 4,88 %	5,01 %
N = 18,66 %	18,78 %.

B. Oxydation des Diamido-p-methoxydiphenylamins zum Amido-p-methoxyphenazin auf nassem Wege.

Nachdem es mir durch Destillation mit Bleioxyd nicht gelungen war, gute Ausbeute bei der Oxydation der Diamidobase zum Azin zu erhalten, versuchte ich auf nassem Wege zu besseren Resultaten zu kommen. Ich fand nun allerdings, dass der Oxydationsprozess auch hier unter Bildung von Azin verläuft, doch waren die Ausbeuten ebenso wenig zufriedenstellend wie bei dem auf trockenem Wege dargestellten Produkt.

Zur Darstellung auf nassem Wege verfuhr ich nach verschiedenen Methoden:

a) 1 gr Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge gelbem Quecksilberoxyd und 25 gr Benzol 1 Stunde im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Dabei schlägt die bisher hellbraune Farbe der Lösung in eine bräunlich-grünliche um. Das Quecksilberoxyd wurde schwarz. Der Inhalt der Röhre wurde mit Benzol ausgespült und vom Quecksilber, resp. dessen Oxyd abfiltriert.

Da der neue Körper in Benzol ungemein leicht sich löste, setzte ich, bis keine Fällung mehr eintrat, Ligroïn

zu. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert und nach vollständigem Trocknen mit dem Filter mit 10 % Alkohol ausgekocht und die Lösung wiederum filtriert. Danach wurde der Alkohol auf dem Wasserbade weggedampft. Aus der braunen Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten das Azin in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 216 — 217° aus.

Aus 1 gr Base erhielt ich leider nur 0,2 gr Azin.

b) Da ich nun bei der vorigen Darstellungsweise die Wahrnehmung gemacht hatte, dass der Farbenumschlag, der bei der Oxydation auf nassem Wege eintritt, schon nach kurzer Zeit bei schwachem Erwärmen eintritt, dass ferner die Benzollösung einer kleinen Probe der Base mit Quecksilberoxyd nach dem Erhitzen im Reagensrohr mit Salzsäure schon die rote Farbe des salzsauren Azins zeigt, müsste anzunehmen sein, dass der Oxydationsprozess auch beim Kochen, also auch ohne höheren Druck, in gewünschter Weise vor sich gehen würde.

Nach kurzem wie längerem Sieden eines Gemenges aus 1 gr der Base mit 3 gr Quecksilberoxyd und Benzol oder Toluol scheint die Oxydation vollendet zu sein.

Doch setzen sich der Isolierung des Produktes erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Destilliert man nur aus dem grössten Teil des Lösungsmittels ab und setzt in der Hitze Ligroïn zu, so bildet sich bald eine schwarze, harzige Masse neben festen Wärzchen, die weiter nicht zu trennen sind.

Beim vollständigen Verdampfen dieser Flüssigkeiten, und nachfolgendem Aufnehmen mit Alkohol lässt sich zwar das Azin erhalten, jedoch wieder nur in geringer Ausbeute (Ausbeute 20 — 25 %).

Die auf nassem Wege erhaltenen Substanzen zeigen den gleichen Schmelzpunkt wie das auf trockenem

Wege dargestellte Amido-p-methoxyphenazin. Auch gegen concentrierte Salzsäure und concentrierte Schwefelsäure zeigen sie dasselbe Verhalten.

1. Salzsaures Salz des symm. p-Amidomethoxyphenazins.

Dieser Körper lässt sich in prächtigen, rotbraunen Nadeln darstellen, wenn man das Phenazin in absolutem Alkohol löst, einige Tropfen concentrierter Salzsäure zusetzt und kurze Zeit stehen lässt. Sofort beim Zutropfen der Salzsäure geht die braune Farbe der Lösung in eine schön tiefrote über und bald krystallisiert das salzsaure Salz des symm. p-Amido-methoxyphenazins aus. Dasselbe löst sich schon in kaltem Wasser oder Alkohol sehr leicht.

Die Chlorbestimmung ergab:

aus 0,2956 gr Substanz 0,1580 AgCl = 0,0391 Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O.HCl$	Gefunden:
Cl = 13,57 %	13,24 %.

2. Platindoppelsalz des symm. p-Amido-methoxyphenazins.

Eine geringe Menge des Phenazins wurde in Alkohol gelöst und einige Tropfen einer Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol (1 : 10) zugesetzt. Sofort scheiden sich rotbraune Flocken aus, die sich in viel Alkohol mit der gleichen Farbe nur langsam lösen. Hieraus krystallisiert das betreffende Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{13}H_{11}N_3OHCl)_2PtCl_4$ in feinen Nadeln aus.

Zur Platinbestimmung wurde angewandt: 0,1548 gr Substanz; gefundenes Platin: 0,0347.

Berechnet für $(C_{13}H_{11}N_3OHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 22,58 %	22,42 %.

3. Acetylverbindung des Phenazins.

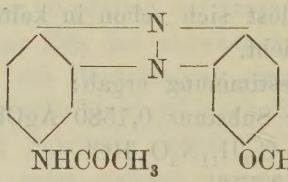
Eine Monoacetylverbindung dieses Phenazinz lässt sich leicht erhalten, wenn man dasselbe einige Zeit (15 Minuten) mit Essigsäureanhydrid erhitzt und nach dem Erkalten der entstehenden bräunlichen Flüssigkeit

das neue Produkt mit Wasser fällt. Dabei scheidet sich eine gelbe krystallinische Masse ab, die nun aus Alkohol in citronengelben, spiessigen Krystallen krystallisiert.

Das symm. Acetylamido-p-methoxyphenazin löst sich sehr leicht in Alkohol, beträchtlich auch in Äther und Benzol.

Der Schmelzpunkt der bei 120° getrockneten Substanz wurde bei 259 liegend gefunden.

Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung:



indem 0,1107 gr Substanz 0,2743 CO_2 und 0,0520 H_2O lieferten.

0,1430 gr Substanz ergaben bei 17° und 740 mm Druck 20 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 67,41 %	67,57 %
H = 4,87 %	5,22 %
N = 15,73 %	15,78 %.

IV. Entamidierung des symm. Amidomethoxyphenazins.

Die Amido-Verbindungen lassen sich bekannter Weise durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol verhältnismässig leicht gegen Wasserstoff austauschen. Auch hier wurde so verfahren. 1 gr des symm. Amidomethoxyphenazins wurde in 50 gr absolutem Alkohol gelöst

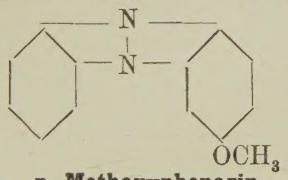
und 4 gr 10 — 15 prozentige verdünnte Schwefeläure zugegeben; dabei scheidet sich das ziemlich schwerlösliche, schwefelsaure Salz des Phenazins ab, das aber weiter nicht berücksichtigt wurde. Diese Lösung liess man 24 Stunden mit etwas mehr als der berechneten Menge (0,4) Natriumnitrit in der Kälte stehen. Nach und nach ging die vorher rote Lösung in eine hellbraune über. Nach einem Tag destellierte ich den Alkohol ganz ab, setzte wenig Wasser zu, machte stark alkalisch und behandelte nun diese Flüssigkeit mit überhitzem Wasserdampf, wobei das p-Methoxyphenazin mit citronengelber Farbe langsam überging. Nach mehrstündigem Stehen schied sich das entamidierte Produkt in kleinen, gelben Nädelchen ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden.

In Wasser sind sie mit grüner Fluorescenz löslich.

In fast allen gebräuchlichen organischen Solventien ist das Produkt löslich; ausserdem sublimiert es unzersetzt.

An Stelle der Schwefelsäure verwendet man besser Salzsäure. Das p-Methoxyphenazin geht selbst mit überhitztem Wasserdampf nur langsam über, so dass man das Verfahren sehr lange fortsetzen muss, um eine nur einigermassen nennenswerte Ausbeute zu erhalten.

Im besten Falle stellte sich dieselbe auf 25 %.



p-Methoxyphenazin.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O$: N = 13,28 %. Gefunden: N = 13,59 %.

Die Bestimmung wurde ausgeführt mit 0,1890 gr Substanz, welche bei einem Drucke von 722 mm und 15° C. 23 ccm elementaren Stickstoff lieferte.

Lebenslauf.

Ich, Walther Reess, geboren zu Erlangen am 7. November 1873 als Sohn des kgl. Universitätsprofessors Dr. Max Reess und seiner verstorbenen Gemahlin Marie, geb. Osterloh, reformierter Confession, besuchte das humanistische Gymnasium zu Erlangen, bis ich 1892 das Reife-Zeugnis erhielt. Zunächst genügte ich meiner Militärpflicht beim kgl. Bay. 19. Infanterie-Regiment und bezog gleichzeitig die Universität Erlangen. Wintersemester 1894/95 und Sommersemester 1895 studierte ich in München.

Meine übrige Studienzeit war ich in Erlangen immatrikuliert und führte daselbst vorliegende Arbeit im kgl. chemischen Laboratorium aus.

Auf Grund derselben und des am 16. Dezember 1896 bestandenen mündlichen Examens wurde ich zum Doctor philosophiae promoviert.